

Espectroscòpia Raman de fonons aplicada a semiconductors

Maria Isabel Alonso *

Introducció

En sentit ampli, es parla d'espectroscòpia òptica sempre que s'investiguin les propietats de la matèria a través de la seva interacció amb radiació electromagnètica. Dins d'aquesta definició tan general trobem una gran varietat de tècniques experimentals dedicades a estudiar problemes tan fonamentals com l'estructura electrònica i les excitacions elementals dels materials. Una d'aquestes tècniques, que ha esdevingut molt utilitzada per les seves múltiples aplicacions, és l'espectroscòpia Raman o dispersió inelàstica de llum per absorció o emissió d'excitacions elementals (bosons) del material. Les excitacions elementals estudiades més freqüentment són els fonons o vibracions dels àtoms, encara que el terme *Raman* també s'aplica a tot un seguit d'altres excitacions de baixa energia, típicament entre 10 i 5.000 cm^{-1} ($1 \text{ cm}^{-1} \approx 0,124 \text{ meV}$).

Els primers càlculs de l'espectre de llum inelàsticament dispersada es deuen a L. Brillouin que el 1922 va trobar que les ones acústiques d'un fluid produeixen un doblet simètric respecte a la freqüència incident. El 1923, A. Smekal va predir que en un sistema amb dos nivells quantificats d'energia havien d'aparèixer bandes laterals a l'espectre dispersat. Experimentalment, aquest efecte va ser descobert per C. V. Raman el 1928 a l'Índia, utilitzant el Sol com a font de llum. Va observar que la llum dispersada per líquids com el benzè consta de bandes laterals ben definides, disposades en parells simètrics al voltant de la freqüència incident, amb freqüències idèntiques a les d'algunes línies vibrants infraroges. Al mateix temps i de forma independent, els físics russos G. Landsberg i L. Mandelstam descobrien un fenomen similar al quars.

Ben aviat es va reconèixer l'enorme potencial d'aquesta tècnica per a l'estudi de vibracions de molècules i sòlids. Tanmateix, no va ser fins a principi dels anys 60 que, amb la invenció del làser, l'espectroscòpia Raman va esdevenir aplicable a molts tipus de materials, ja que els experiments es van simplificar i es van fer accessibles a una comunitat més àmplia. A partir d'aquest moment es van anar succeint els desenvolupaments en l'equip experimental, que en-

cara evoluciona actualment, que van permetre aplicacions cada cop més sofisticades. La dificultat d'aquesta tècnica espectroscòpica és que els senyals que cal detectar són extraordinàriament febles i s'han de separar del feix primari molt intens i molt proper en energia. Actualment es treballa sovint amb materials opacs com són metalls i semiconductors, on l'eficiència Raman és tan petita que cal detectar un fotó dispersat per cada 10^{12} fotons incidents. La precisió i resolució en freqüència és fàcilment $\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$. En una experiència típica es focalitza el feix làser sobre la mostra. La llum dispersada es recull amb una lent de gran obertura i es focalitza a l'entrada d'un monocromador, per tal d'analitzar-ne les components espectrals. El monocromador ha de tenir una gran resolució i eliminar el fons elàstic (freqüència incident). A la sortida s'hi ha d'acoblar un detector molt sensible, usualment un fotomultiplicador, encara que darrerament es tendeix a reduir el temps de mesura usant detectors multicanal de tipus CCD (*charge coupled device*). En els sistemes Raman moderns es poden mesurar mostres de dimensions microscòpiques en qüestió de pocs minuts.

Dinàmica de xarxes cristal·lines

Aquest tòpic està tractat amb detall a la majoria dels textos bàsics d'estat sòlid, per això aquí sols se'n presenta una breu ressenya per tal d'establir la notació utilitzada, i destacar alguns punts importants.

Considerem una xarxa cristal·lina periòdica amb s àtoms per cel·la unitat. La periodicitat de la xarxa permet definir el *vector d'ona* k , i considerar solament els àtoms d'una cel·la unitat. Les equacions de moviment dels àtoms del cristall, en aproximació harmònica, són el sistema de $3s$ equacions:

$$-\omega^2 u_i(\kappa) + \sum_{\kappa'j} D_{ij}(\kappa\kappa'|k) u_j(\kappa') = 0, \quad (1)$$

on els índexs $\kappa, \kappa' = 1, \dots, s$ es refereixen als àtoms, u , als seus desplaçaments i i, j són coordenades cartesianes. La matriu D , anomenada *matriu dinàmica*, es construeix a partir del potencial a què estan sotmesos els àtoms i s'ha definit de manera que, diagonalitzant-la, s'obtenen els $3s$ valors propis de ω^2 per a cada k . Les solucions

$$\omega = \omega_J(k), \quad J = 1, 2, \dots, 3s \quad (2)$$

***Maria Isabel Alonso** (Barcelona, 1961) és llicenciada en Ciències Físiques per la Universitat Autònoma de Barcelona (1984) i doctora per la Universitat de Stuttgart (1989). Actualment treballa al Laboratori de Propietats Òptiques de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona del CSIC

s'anomenen *relacions de dispersió* i cada valor de J designa una *branca* de fonons. Les tres branques que tenen $\omega(k=0) = 0$ són les branques de *fonons acústics*. La resta s'anomenen branques de *fonons òptics* i n'hi ha $3s - 3$.

La solució de cada problema concret depèn evidentment de la funció potencial amb què construïm la matriu dinàmica, que depèn, en general, del tipus d'enllaç químic del cristall i dels àtoms que el formen. De manera aproximada, les freqüències Raman són les d'oscilladors harmònics, és a dir, $\omega \sim \sqrt{K/m}$, on K caracteritza l'enllaç i m és la massa dels àtoms. Per això s'utilitza el símil que, a un espectre Raman, ω és l'empremta digital que permet identificar el tipus d'àtoms i/o d'enllaç. Els vectors propis que diagonalitzen la matriu dinàmica estan relacionats amb les amplituds de vibració i determinen la intensitat de cada mode.

En aproximació harmònica no podem estudiar efectes d'amplada i de canvi de freqüències dels pics Raman amb la temperatura, ja que són deguts a termes d'ordre superior anomenats anarmònics.

Una manera d'estudiar teòricament la dinàmica de xarxes de sòlids desordenats, on k no està ben definit, és considerar una porció representativa del sòlid com a cèl·lula unitat. Parlem llavors d'una *super-cel·la* i en lloc d'obtenir la dispersió $\omega_J(k)$ obtenim una densitat d'estats vibracionals integrada en k .

Teoria de l'efecte Raman i lleis de conservació

En un procés Raman, un fotó és dispersat inelàsticament per un material. El fotó incident (dispersat) té una energia $\hbar\omega_L$ ($\hbar\omega_S$), una polarització \hat{e}_L (\hat{e}_S) i un vector d'ona k_L (k_S). En l'efecte de primer ordre intervé una excitació elemental, que aquí restringirem a un fonó. En el procés d'interacció, representat a la figura 1, se satisfà la conservació de l'energia:

$$\omega_L - \omega_S = \pm\omega_J, \quad (3)$$

i en cristalls es conserva també el vector d'ona:

$$k_L - k_S = \pm k_J. \quad (4)$$

El signe + comporta l'anihilació d'un fonó (procés Stokes) i el signe - la creació (procés anti-Stokes). L'acompliment de l'equació (4) significa una restricció molt important, ja que implica que sols els fonons amb $k_J \simeq 0$ de cada branca contribueixen a l'espectre Raman. Això és una conseqüència del fet que la longitud d'ona de la llum visible és entorn de tres ordres de magnitud superior a l'espaiat atòmic d'un cristall, i per tant $k_L \simeq k_S \simeq 0$.

La simetria del material imposa, a més, altres regles de selecció que es poden trobar per mètodes de teoria de grups. La més simple fa referència a la simetria d'inversió. En un sistema amb centre d'inversió

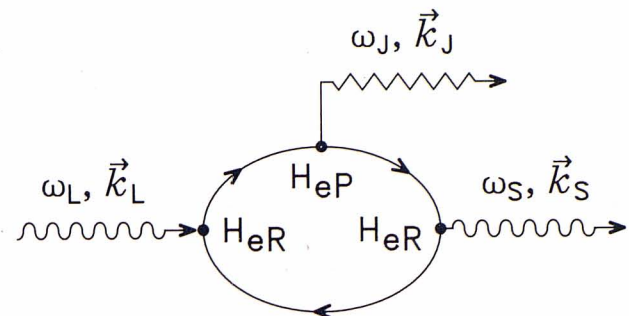


Figura 1: Diagrama de Feynman que representa un procés de dispersió Raman (Stokes) de primer ordre. L'acoblament entre fotons i fonons té lloc a través d'interaccions H_{eR} i H_{eP} amb els electrons

les excitacions es poden classificar en parells i senars. Ja que en l'aproximació dipolar elèctrica els fotons són senars, les excitacions actives Raman han de ser per força parells. En canvi, per absorció infraroja observem els fonons senars. Per tant, en aquest cas, Raman i infraroig són mètodes complementaris. En absència d'un centre d'inversió els fonons poden ser actius, en principi, tant Raman com infraroig.

La teoria de l'efecte Raman es pot formular de forma microscòpica o macroscòpica. En un tractament microscòpic es tenen en compte les partícules (fotons, electrons, fonons) que intervenen al procés i els seus mecanismes d'interacció detallats. Macroscòpicament, les interaccions es descriuen amb funcions òptiques característiques dels materials. A continuació s'indiquen els trets generals d'aquests dos plantejaments. Confrontant-ne els resultats es relaciona l'estructura microscòpica dels materials amb llurs propietats òptiques macroscòpiques.

Teoria macroscòpica

La interacció principal entre llum i matèria no magnètica té lloc perquè el camp elèctric de la llum $E_L = \hat{e}_L E_L$ indueix al material un moment dipolar per unitat de volum:

$$P(t) = \epsilon_0 \vec{\chi}(t) \hat{e}_L E_L(t), \quad (5)$$

on la funció que caracteritza el material és $\vec{\chi}$, el tensor de susceptibilitat o polaritzabilitat electrònica. Alternativament podem treballar amb el tensor dielèctric, relacionat amb la susceptibilitat segons $\vec{\epsilon} = \epsilon_0(1 + \vec{\chi})$. El nombre de components independents d'aquests tensors depèn de la simetria del cristall, per exemple, en cristalls cúbics es redueixen a un escalar complex. L'efecte Raman es produeix com a conseqüència de la modulació de la susceptibilitat electrònica del medi per

les vibracions atòmiques. En l'aproximació on el fonó es considera una distorsió estàtica de la xarxa ($\omega_J \approx 0$) podem desenvolupar $\vec{\chi}$ en funció de l'amplitud de vibració u_J del fonó considerat: $\vec{\chi} = \vec{\chi}_0 + \vec{\chi}_1 u_J + \dots$. Si substituïm aquesta expressió a l'equació (5) veiem que el terme $\vec{\chi}_0$ correspon a dispersió elàstica (Rayleigh) i que l'efecte Raman de primer ordre ve donat pel terme lineal en u_J . Explícitament, si hi introduïm la dependència temporal, $E_L(t) \propto \cos \omega_L t$ i $u_J(t) \propto \cos \omega_J t$, trobem que P conté una component $\cos \omega_L t \cos \omega_J t = 1/2[\cos(\omega_L + \omega_J)t + \cos(\omega_L - \omega_J)t]$. Les bandes Raman degudes al fonó J apareixen, doncs, simètricament entorn de ω_L , a $\omega_L + \omega_J$ (creació d'un fonó) i $\omega_L - \omega_J$ (anihilació). De manera anàloga, el terme d'ordre n en el desenvolupament en sèrie de $\vec{\chi}$ origina l'efecte Raman d'aquest ordre.

L'eficiència Raman ve donada per la secció eficaç diferencial de dispersió del dipol radiant P . Per a un procés Stokes de primer ordre s'arriba a l'expressió:

$$\frac{dS}{d\Omega} = \frac{\hbar \omega_S^3 \omega_L n_S}{32\pi^2 c^4 m^* v_e n_L} \sum_J \frac{[n(\omega_J) + 1]}{\omega_J} |\hat{e}_S \cdot \vec{R}_J \cdot \hat{e}_L|^2. \quad (6)$$

Notem que l'eficiència d'un procés Raman augmenta proporcionalment a ω^4 . El tensor Raman del fonó J , \vec{R}_J , juntament amb la configuració experimental (polaritzacions de la llum), determina les regles de selecció que s'han de tenir en compte en fer una experiència Raman. El factor $n(\omega_J) + 1$ representa el nombre de fonons disponibles a la temperatura T i ve donat per l'estadística de Bose-Einstein. A un procés anti-Stokes el factor estadístic apropiat és $n(\omega_J)$. Així, mesurant les intensitats d'aquests dos tipus de processos podem determinar la temperatura de la mostra.

Teoria microscòpica

L'aproximació quasiestàtica deixa de ser vàlida a energies properes a excitacions electròniques del material considerat, ja que llavors la susceptibilitat electrònica canvia ràpidament a l'escala de ω_J i ja no podem fer $\omega_J \approx 0$. En aquest cas parlem de ressonància i és necessari fer una descripció microscòpica. Considerem el procés Raman representat al diagrama de la figura 1: el fotó incident s'absorbeix al material, i crea un parell electró-forat. Aquest parell interacciona amb la xarxa i crea un fonó. Finalment, es produeix una recombinació radioactiva de l'electró i el forat, i s'emet un altre fotó. La interacció entre un fotó i un electró es representa amb el hamiltonià H_{eR} , mentre que H_{eP} representa la interacció electró-fonó.

L'eficiència Raman s'obté calculant la probabilitat de transició entre l'estat inicial $|i\rangle$ i l'estat final $|f\rangle$ amb teoria de perturbacions de tercer ordre dependent del temps. Per relacionar-la amb la formulació macroscòpica hem

d'escriure la susceptibilitat electrònica com:

$$\chi \propto \sum_{\mu\nu} \frac{\langle f|H_{eR}|\nu\rangle \langle \nu|H_{eP}|\mu\rangle \langle \mu|H_{eR}|i\rangle}{(E_\nu - \hbar\omega_S - i\gamma_\nu)(E_\mu - \hbar\omega_L - i\gamma_\mu)}, \quad (7)$$

on E_μ i E_ν són les energies dels estats intermedis d'electró i forat, i γ_μ i γ_ν llurs amplades, relacionades amb els temps de vida corresponents. Quan $\hbar\omega_L$ o $\hbar\omega_S$ coincideixen amb transicions electròniques reals E_μ , E_ν el denominador de l'equació (7) es fa molt petit i observem un augment ressonant de l'eficiència Raman que pot ser de diversos ordres de magnitud. De vegades es poden mesurar senyals Raman molt dèbils fent-ho en condicions de ressonància.

Exemples

L'espectroscòpia Raman és una eina molt potent per fer recerca en sòlids, particularment en semiconductors. Permet obtenir informació sobre freqüències i intensitats de fonons, energies d'estats electrònics i interacció electró-fonó. D'aquí es poden deduir la temperatura, la tensió a la xarxa cristal·lina, la concentració i el temps de vida dels portadors, la concentració d'impureses, la composició d'aliatges, l'orientació i el grau de cristallinitat, la mida mitjana de cristallites en espècimens policristal·lins, o el grau d'amorficitat, entre d'altres. Els exemples posats a continuació tracten diferents problemes estudiats amb espectroscòpia Raman a sistemes formats pels semiconductors elementals Si i Ge. Els exemples presenten aspectes parcials del que l'espectroscòpia Raman pot fer conèixer d'aquests sistemes.

Espectre Raman dels constituents purs

El Si i el Ge són semiconductors covalents que cristal·litzen en l'estructura cúbica del diamant. La cella unitat conté dos àtoms que donen lloc a sis branques de fonons, tres d'acústiques, i tres d'òptiques que a $k = 0$ són triplement degenerades per simetria i originen un únic pic. Respecte a la simetria d'inversió, present a aquests cristalls, els fonons òptics són parells i per tant prohibits a l'infraroig, però actius Raman. La freqüència de vibració característica del Ge a temperatura ambient és de 300 cm^{-1} , i la del Si, 520 cm^{-1} , com podem veure a la figura 2. La diferència de masses atòmiques ($m_{\text{Si}}/m_{\text{Ge}} = 0,39$) és responsable de pràcticament tota la diferència en freqüències entre Si i Ge purs, d'acord amb l'oscil·lador harmònic.

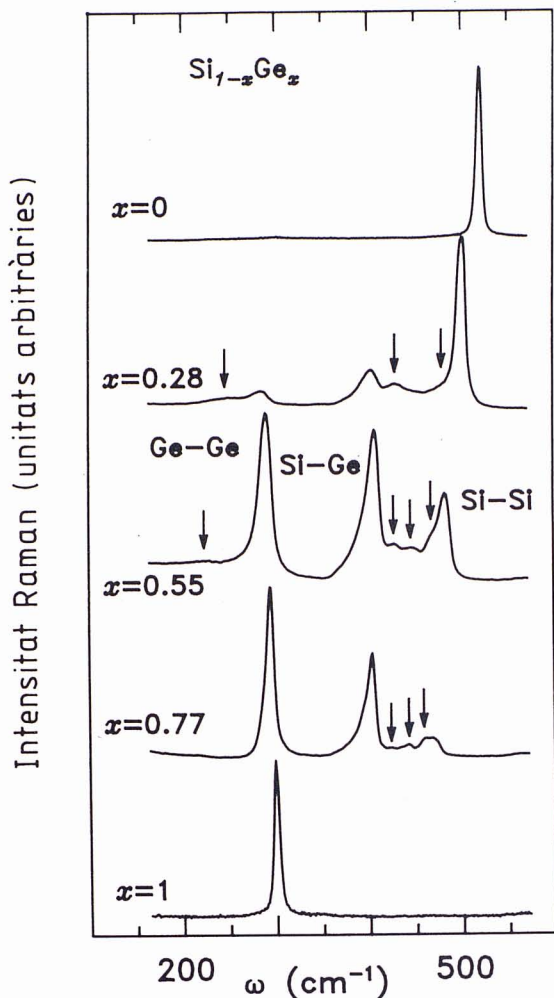


Figura 2: Espectres Raman de mostres de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ amb diferents composicions. Als components purs Si i Ge hi ha un sol pic permès, mentre que als aliatges s'observen més modes, discutits al text. Les mesures estan fetes a temperatura ambient i amb longitud d'ona de la llum incident $\lambda_L = 5145\text{\AA}$

Els aliatges de Si i Ge

El Si i el Ge són miscibles en qualsevol proporció i formen $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Atès que el paràmetre de xarxa cristal·lina del Si és un 4 % més petit que el del Ge, l'estructura dels aliatges és una xarxa de diamant lleugerament distorsionada on els llocs atòmics estan ocupats per Si o Ge en la proporció donada per x . Per tant, aquest és un exemple de sòlid no periòdic, on la pertorbació més important prové del desordre en l'ocupació atòmica. A priori, però, no està clar si la distribució és totalment a l'atzar o si hi ha algun tipus d'ordre, bé de curt o llarg abast. Els espectres vibracionals Raman reflecteixen la manera com els àtoms es reparteixen als llocs disponibles. El tractament d'aquesta qüestió és quantitativament complicat, però qualitativament senzill.

Els espectres mesurats a aliatges de diferents composicions estan representats a la figura 2. Recordant l'oscil·lador harmònic, sabem que les vibracions d'alta freqüència corresponen als fonons òptics dels àtoms de Si, i les de baixa freqüència als dels àtoms de Ge. D'acord amb aquest raonament, a les composicions riques en Si el mode de $\omega \sim 500\text{ cm}^{-1}$ és el més intens, i al contrari en les composicions riques en Ge. El mode de $\omega \sim 400\text{ cm}^{-1}$ s'atribueix a una vibració mixta, on la massa que s'ha de fer servir és la massa reduïda del parell Si-Ge. Les intensitats dels tres modes principals, retolats a la figura com Si-Si, Si-Ge i Ge-Ge, són aproximadament proporcionals a $(1-x)^2$, $2x(1-x)$ i x^2 , com s'esperaria d'una distribució a l'atzar. Entre 400 i 500 cm^{-1} , però, s'observa tot un seguit de pics de baixa intensitat que històricament, a la bibliografia s'havien inicialment ignorat, i més tard assignat a la contribució d'una fase ordenada, suposant que no podien estar associats a un aliatge desordenat. Al contrari, que hi hagi gairebé un continu de freqüències entre 400 i 500 cm^{-1} és resultat del fet que l'equació (4) no es compleix estrictament, a causa del desordre. Si calculem l'espectre Raman d'un aliatge on el Si i el Ge estan distribuïts a l'atzar trobem que, efectivament, l'espectre conté aquests pics.

El càlcul dels espectres es fa a partir de la matriu dinàmica corresponent a una supercèl·lula cúbica amb 216 àtoms. Aquesta supercèl·lula és suficientment gran com per representar la mostra mesurada experimentalment. Al programa de càlcul, els llocs de la xarxa s'ocupen amb Si o Ge, segons x , mitjançant nombres aleatoris. En diagonalitzar la matriu dinàmica obtenim tant les freqüències de vibració ω_J com els desplaçaments dels àtoms, donats pels vectors propis u_J . Així, a més de calcular l'espectre Raman podem dibuixar directament els desplaçaments dels àtoms que produeixen els pics d'interès. L'origen del senyal Raman entre 400 i 500 cm^{-1} són vibracions de grups d'àtoms de Si desconnectades de les dels altres per la presència d'àtoms de Ge, és a dir, són vibracions *locals*. Aquesta explicació és vàlida no sols per a cristalls rics en Ge, sinó per a tot el rang de composicions: En introduir un àtom de Ge en un cristall de Si reduïm la simetria del seu entorn, i provoquem la localització de les vibracions de Si. La freqüència disminueix respecte a la del Si pur perquè el Ge, molt més pesat, no pot seguir les vibracions d'alta freqüència i les esmorteïx. Els diferents entorns locals presents originen els diferents pics.

Superxarxes de Si i Ge

Una superxarxa $\text{Si}_n\text{Ge}_\ell$ està constituïda per n capes atòmiques de Si alternades amb ℓ capes atòmiques de Ge que es repeteixen periòdicament en una direcció z . Es tracta, doncs, d'estructures cristal·lines. Aquestes en particular no es donen a la natura, sinó que se sintetitzen artificialment, amb mètodes de creixement

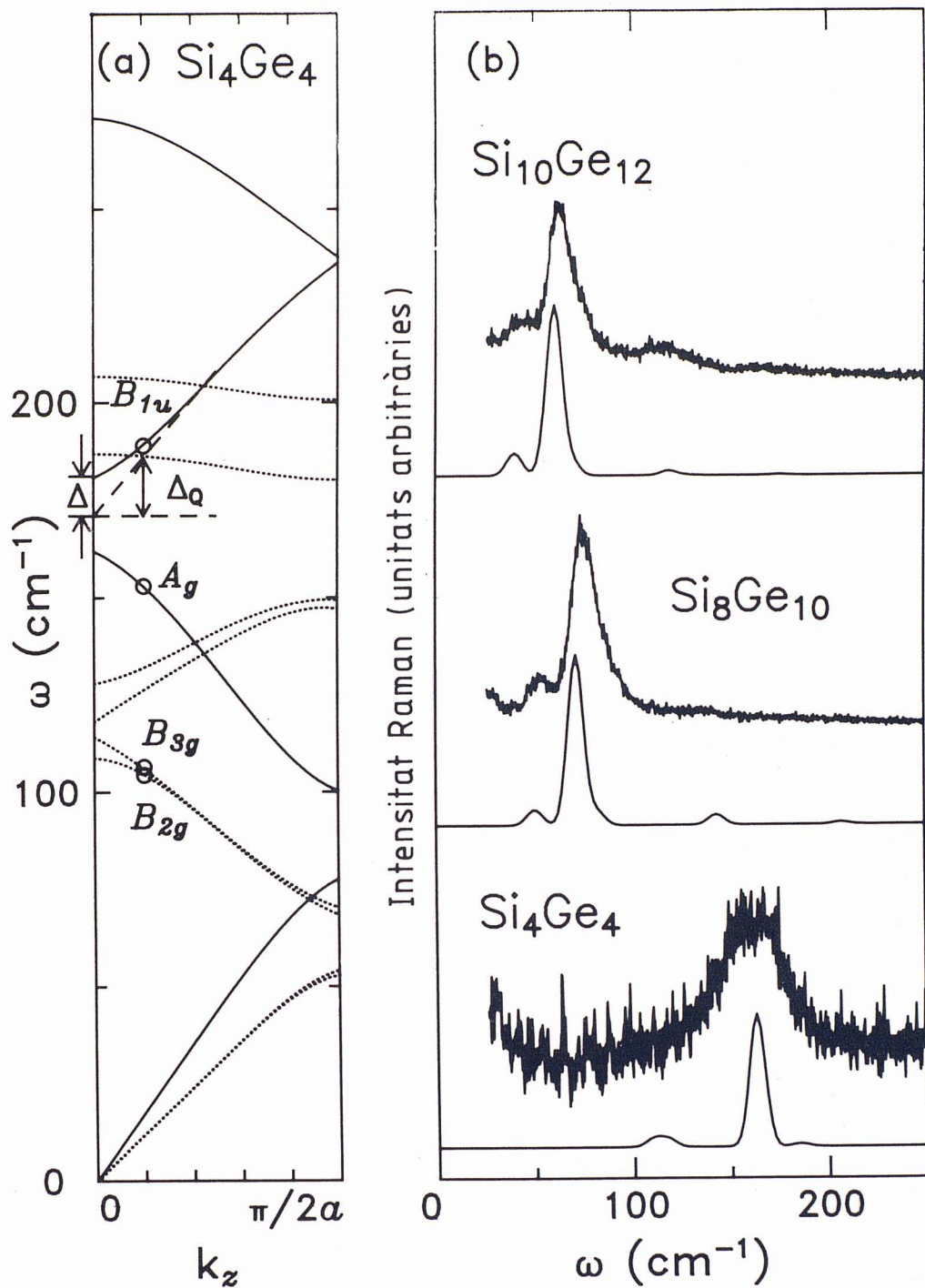


Figura 3: (a) Branques de fonons acústics plegats a una superxarxa Si_4Ge_4 , on la zona de Brillouin en direcció z és una quarta part de la de l'estructura del diamant. Les línies contínues indiquen modes longitudinals i les discontinües, modes transversals. Aquestes dotze branques provenen del plegament de les tres branques acústiques del Si o el Ge. Els cercles indiquen els modes observats als espectres Raman. (b) Espectres Raman de la zona acústica mesurats i calculats per tres superxarxes diferents

epitaxial. Les superxarxes es poden considerar nous cristalls, i de fet presenten fenòmens físics propis, encara que en molts aspectes és més útil i instructiu relacionar les seves propietats amb les dels materials constituents.

La cel·la unitat de la superxarxa conté com a mínim $n + \ell$ àtoms, i per tant hi ha almenys $3(n + \ell)$ branques de fonons. Aquest augment de modes es pot considerar conseqüència de la disminució de simetria respecte a la

xarxa de diamant, a causa de la periodicitat afegida en la direcció z . Pel que fa a k_z cal reformular l'equació (4) afegint-li un factor $2\pi m/d$, on m és un nombre sencer i d és el període de la superxarxa. De manera gràfica, l'augment de branques de fonons es produeix en *plegar* les branques de fonons del Si o el Ge en una zona de Brillouin més petita, com en l'exemple de la figura 3(a). En general, els modes que provenen de branques acústiques

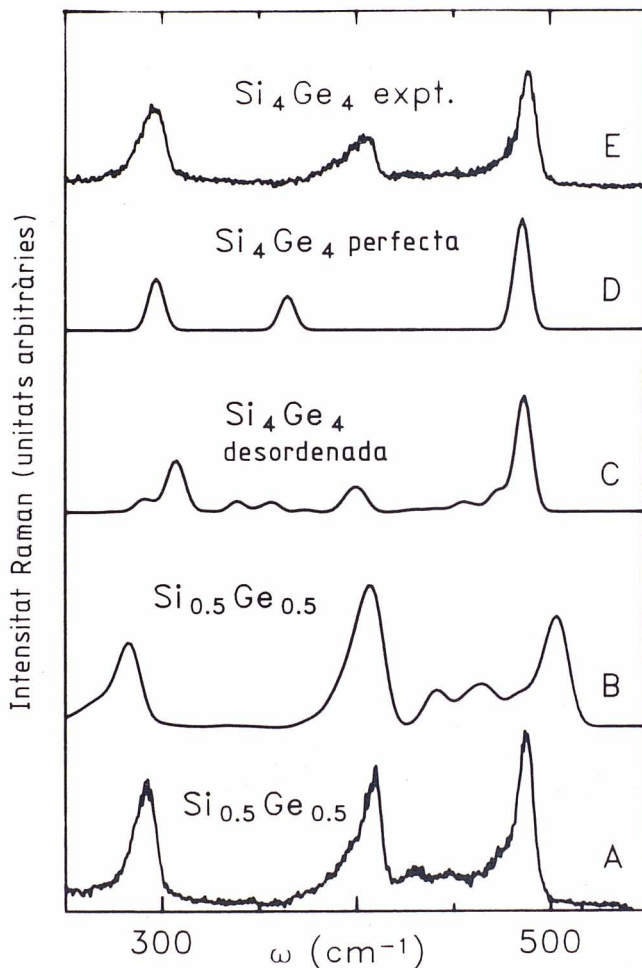


Figura 4: Espectres Raman de fonons òptics mesurats (corbes A i E) i calculats (B, C i D) a diferents mostres compostes de Si i Ge amb la mateixa composició mitjana. Els espectres A i B corresponen a un aliatge desordenat. Les corbes C i D són càlculs per a una superxarxa amb interfícies desordenades o perfectes. L'espectre E és mesurat a una superxarxa sintetitzada experimentalment

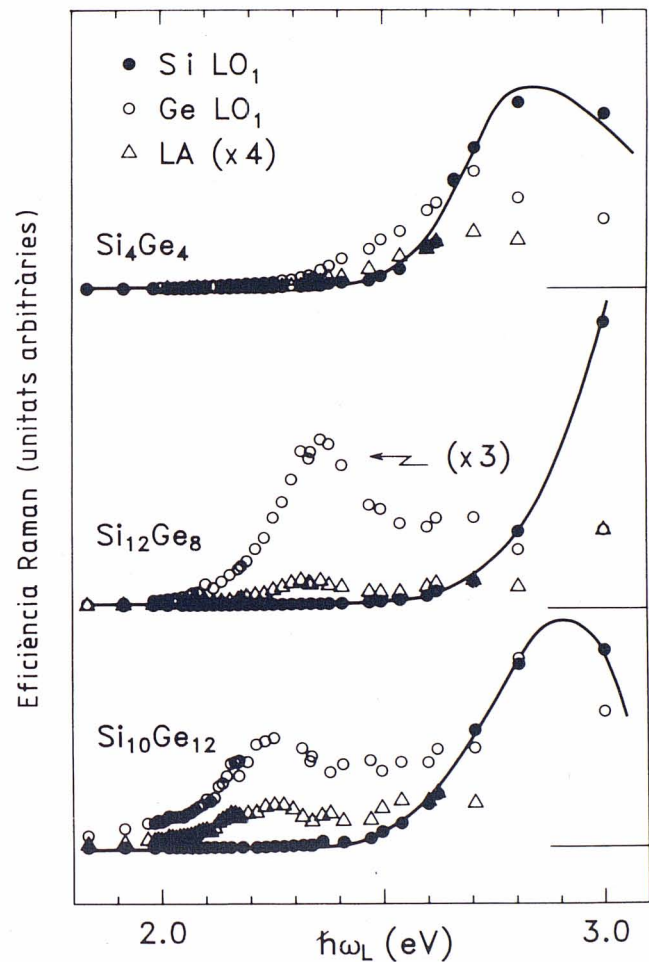


Figura 5: Ressonàncies observades a l'eficiència Raman de diferents fonons de superxarxes $\text{Si}_n\text{Ge}_\ell$ en funció de l'energia de la llum incident

no canvien gaire respecte als constituents, excepte pel fet d'esdevenir actius Raman a la superxarxa. Són ones acústiques que es propaguen lliurement als dos materials

constituents i per això, abusant una mica del llenguatge, se'ls anomena modes acústics plegats. En veiem exemples a la figura 3(b), a tres superxarxes diferents. De la freqüència d'aquests modes traiem no sols el període de la superxarxa, sinó els nombres individuals de capes n i ℓ . Aquest mètode també és aplicable a superxarxes de materials amorfs.

El comportament dels modes que provenen de branques òptiques és usualment ben diferent. Atès que les bandes òptiques a Si i Ge estan ben separades, trobem fonons que no es propaguen sinó que estan *confinats* a les diferents capes. Aquests fonons són anàlegs als modes normals de vibració d'una corda amb els extrems fixos. Similarment a com hem vist als aliatges, els modes òptics de les superxarxes són molt sensibles als entorns locals. En el procés experimental de síntesi d'aquestes superxarxes les interfícies no són perfectament abruptes i això modifica els espectres Raman. Considerem el cas d'una superxarxa Si_4Ge_4 . A la figura 4 veiem diferents espectres Raman tant mesurats com calculats. Tots els espectres corresponen a mostres de Si i Ge amb la mateixa composició mitjana, però amb distribució diferent d'àtoms i per tant hi ha diferències. L'aparició de modes similars als de l'aliatge a l'espectre experimental de la superxarxa (corba E) ens indica que hi ha una indefinició de ± 1 capa atòmica a les interfícies (espectre calculat C).

Els fonons confinats, característics de cada material, es poden utilitzar com a sonda microscòpica de l'extensió espacial dels estats electrònics de la superxarxa, on trobem la realització física de *pous quàntics* de potencial. El fenomen utilitzat és la ressonància Raman, ja que, per tal d'observar una ressonància, les funcions d'ona del fonó i l'electró que interaccionen (vegeu l'equació (7)) han de coincidir a l'espai. Així, en superxarxes $\text{Si}_n\text{Ge}_\ell$, podem discernir entre es-

tats electrònics confinats a les capes de Ge, que actuen com a pous de potencial, i estats estesos a totes les capes. En el primer cas, s'observarà un pic a l'eficiència Raman dels fonons acústics (LA) i els fonons òptics (LO) confinats a les capes de Ge. En el segon cas, *tots* els fonons presenten comportament ressonant. Les dades experimentals es troben a la figura 5. Les energies i el caràcter dels estats electrònics depenen de cada superxarxa, és a dir, del perfil particular de potencial. En la mostra amb les capes de Ge més gruixudes $\text{Si}_{10}\text{Ge}_{12}$, observem dues ressonàncies centrades a energies de fotó incident d'aproximadament 2,25 i 2,9 eV. A l'energia més baixa, l'eficiència del fonó LO confinat a les capes de Ge augmenta mentre que la del fonó confinat a les capes de Si no varia. A $\hbar\omega_L \sim 2,9$ eV tots dos modes presenten màxima eficiència Raman. L'eficiència dels modes LA plegats té màxims a les dues energies. Clarament, la primera ressonància s'origina a estats electrònics confinats a les capes de Ge, mentre que la segona indica estats electrònics estesos. El cas següent, $\text{Si}_{12}\text{Ge}_8$, és similar. Finalment, a la superxarxa Si_4Ge_4 , les capes són tan primes que tots els estats tendeixen a ser estesos.

Conclusions

La versatilitat de l'espectroscòpia Raman permet investigar diferents qüestions amb una mateixa tècnica experimental. En els exemples presentats s'han triat dos aspectes. L'estudi detallat dels espectres Raman de primer ordre permet obtenir informació sobre l'estructura microscòpica dels sòlids, en el cas concret d'aliatges desordenats i superxarxes. A les superxarxes, els fonons acústics plegats són característics de la superestructura, mentre que els fonons òptics estan relacionats amb els entorns locals dels àtoms. Un cop assignats els fonons, l'estudi de les ressonàncies amb estats electrònics dóna l'extensió espacial de la funció d'ona d'aquests estats.

Referències

- IBACH, H. i LÜTH, H., *Solid State Physics: An introduction to theory and experiment*, Springer-Verlag (Berlin, 1993).
- The Raman effect (volume 1: principles)*, Editat per A. Anderson, Marcel Dekker, Inc. (New York, 1971).
- HAYES, W. i LOUDON, R., *Scattering of light by crystals*, John Wiley & Sons (New York, 1978).